

ПРИОРИТЕТНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ 5.1.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, НОВЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Программа 5.1.1. Структура и свойства молекул, наноструктур, веществ и материалов. Аналитические методы и методы определения свойств материалов

Действие многих лекарств и антибиотиков определяется не только их строением, но и способностью к самоассоциации, образованию молекулярных суперагрегатов. Таковы, в частности, некоторые линейные пептиды, обладающие свойством изменять проницаемость биологических мембран путем образования проводящих каналов, состоящих из наноразмерных агрегатов. Введение спиновых меток в такие антибиотики открыло новые возможности для исследований строения и свойств этих систем методами современной химической радиоспектроскопии.

В Институте химической кинетики и горения методом импульсного двойного электронного резонанса установлено, что в слабо полярных средах молекулы аламетицина образуют агрегаты из восьми молекул. Определены также функции распределения по расстояниям между спиновыми метками, введен-

ными в положения 1, 8 и 16 в цепи аламетицина (рис. 1).

Для аналитического обеспечения новых технологий получения материалов с заданными оптоэлектронными свойствами в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева разработан комплекс прямых (табл. 1) и комбинированных (табл. 2), включающих предварительное концентрирование микроэлементов отгонкой основы, атомно-спектральных (АЭС) и масс-спектрометрических (МС) методов анализа высокочистых оксидов (Bi_2O_3 , GeO_2 , WO_3) — прекурсоров для синтеза монокристаллов ортогерманата висмута (BGO) и вольфрамата кадмия (CWO). Основные характеристики методик приведены в таблицах. Разработанные методы обеспечили контроль за технологией получения сцинтилляционных кристаллов с рекордными характеристиками.

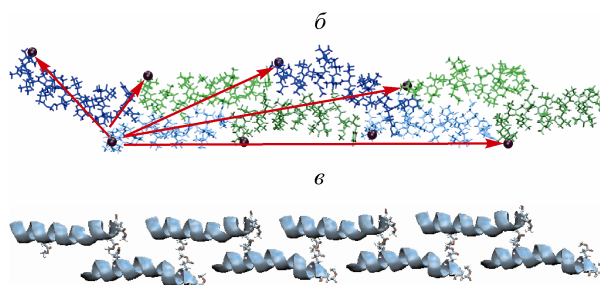
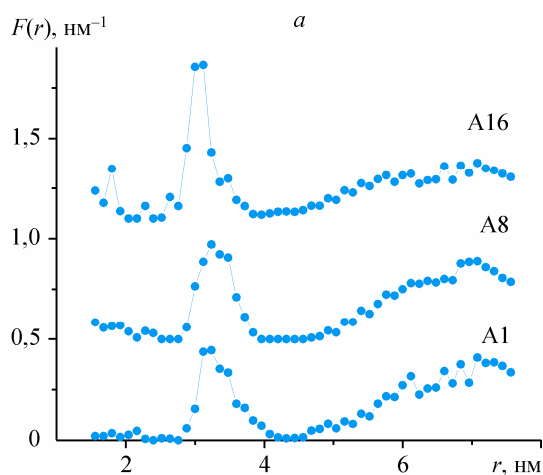


Рис. 1. Функции распределения по расстояниям между спиновыми метками, введенными в положения 1, 8 и 16 в цепи аламетицина (a). Детальная структура агрегата (б), рассчитанная методами молекулярной динамики (черные шары — спиновые метки в положении 1 аламетицина, стрелки показывают некоторые из измеряемых в эксперименте расстояний). Та же структура в виде спиралей (в).

Таблица 1

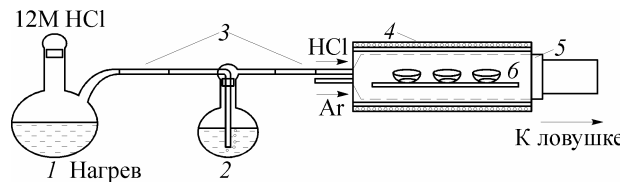
Прямые методы определения высокочистых оксидов

Объект анализа	Метод	Определяемые элементы и пределы обнаружения (C_{\min})
Оксид висмута	МС	67 элементов-примесей, включая галогены ($C_{\min} = 10^{-6}—10^{-4}$ мас.%)
Оксид германия	МС	56 элементов-примесей, включая щелочные металлы ($C_{\min} = 10^{-6}—10^{-4}$ мас.%)
Оксид германия	АЭС	30 элементов-примесей, включая Si, Fe, Sn, As, Al, V ($C_{\min} = 10^{-6}—10^{-4}$ мас.%)

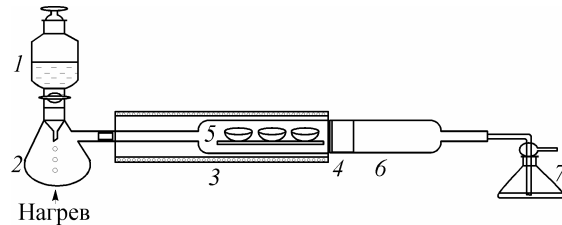
Таблица 2

Комбинированные методы определения высокочистых оксидов

Объект анализа	Оксид германия (GeO_2)
Способ концентрирования	Отгонка основы пробы из солянокислых растворов в виде GeCl_4 . Условия отгонки: растворение GeO_2 в термостате при $T = 80^\circ\text{C}$
Метод анализа	Атомно-эмиссионный спектральный
Примеси (предел обнаружения)	Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr, Rh, Ru (30 примесей) ($C_{\min} = 10^{-7}—10^{-5}$ мас.%)
Объект анализа	Оксид висмута (Bi_2O_3)
Способ концентрирования	Отгонка висмута в виде трихлорида $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ Условия отгонки: $T_{\text{реакт}} = 300^\circ\text{C}$
Метод анализа	Атомно-эмиссионный спектральный
Примеси (предел обнаружения)	Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Ti, ... (18 примесей) ($C_{\min} = 10^{-8}—10^{-6}$ мас.%)
Объект анализа	Оксид вольфрама (WO_3)
Способ концентрирования	Отгонка основы в виде оксихлоридов $\text{WO}_3 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{WOCl}_4) + \text{COCl}_2$; $T_{\text{реакт}} = 400^\circ\text{C}$
Метод анализа	Атомно-эмиссионный спектральный
Примеси (предел обнаружения)	Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, ... (13 примесей) ($C_{\min} = 10^{-7}—10^{-5}$ мас.%)



- 1 — колба с 12M HCl;
- 2 — колба с H_2SO_4 ;
- 3 — соединение (тефлон);
- 4 — кварцевая печь;
- 5 — кварцевый реактор;
- 6 — чашки с пробами



- 1 — капельная воронка;
- 2 — колба с CCl_4 ;
- 3 — кварцевая печь;
- 4 — кварцевый реактор;
- 5 — чашки с пробами;
- 6 — холодильник;
- 7 — склянка Дрекслея

Программа 5.1.2. Динамика элементарных химических превращений, строение и свойства интермедиатов. Создание и применение методов исследования, включая методы современной квантовой химии, химической радиоспектроскопии, МР-томографии и спиновой химии

В Институте «Международный томографический центр» впервые в реакциях гетерогенного каталитического гидрирования с использованием как иммобилизованных комплексов переходных металлов (рис. 2), так и нанесенных металлических катализаторов ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) получена индуцированная параводородом поляризация ядерных спинов. Достигнуто усиление сигнала ЯМР более чем в 300 раз, достаточное для получения МРТ-изображений высокого качества. Разработанный подход дает возможность получения поляризованных жидкостей, не содержащих растворенного катализатора, и поляризованных газов и открывает перспективу создания новых методов получения поляризованных флюидов для биомеди-

цинских и технических приложений МРТ и развития новейших высокочувствительных методов исследования механизмов гетерогенных каталитических процессов.

В Институте химической кинетики и горения совместно с Университетом штата Огайо (США) методами фемтосекундной спектроскопии и квантовой химии впервые изучены первичные фотофизические и фотохимические процессы в фотохромных превращениях 1-ацетоксипроизводных антрахинона — соединениях, перспективных для использования в устройствах записи информации, а также в качестве фотопереклюателей. Соединения, используемые в данном качестве, должны обладать рядом свойств, в том числе короткими времена-

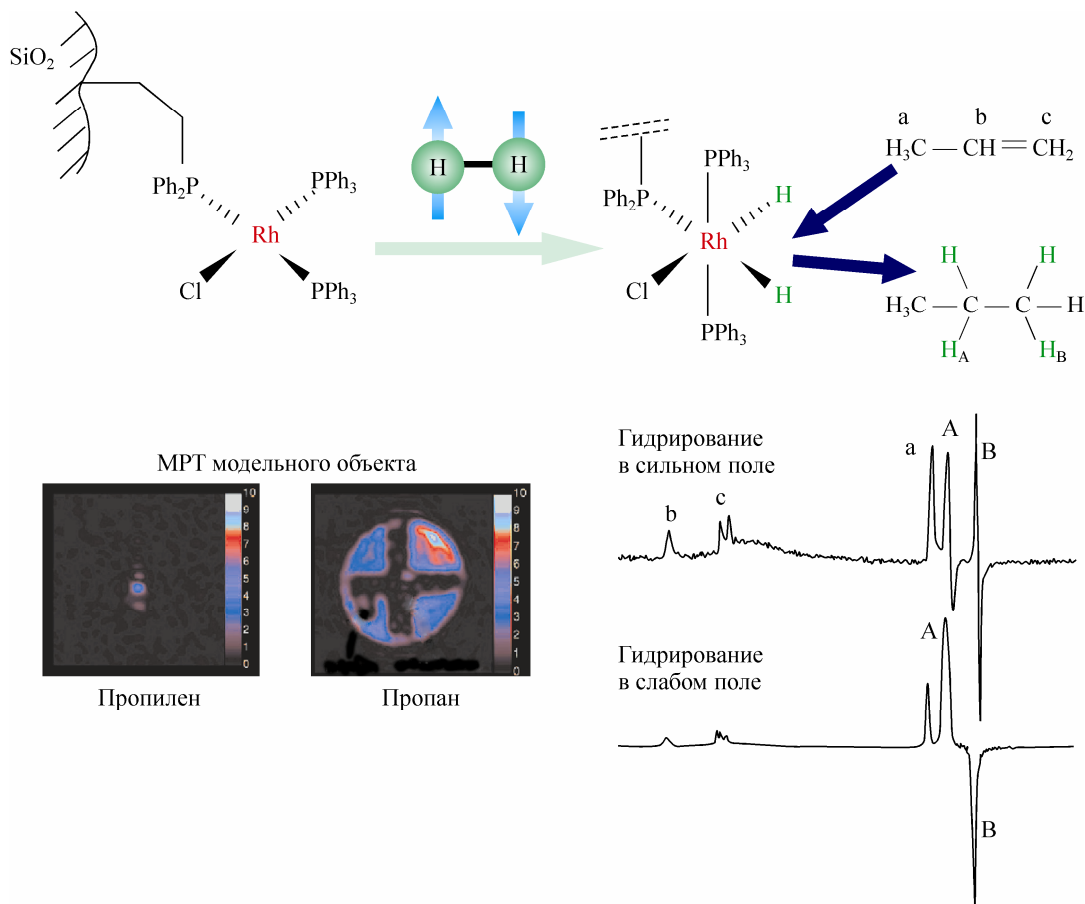


Рис. 2. Схема создания поляризации для МРТ-экспериментов (вверху), МРТ пропилена и пропана, полученного гидрированием пропилена параводородом, а также спектры ЯМР пропана при гидрировании в сильном и слабом полях.

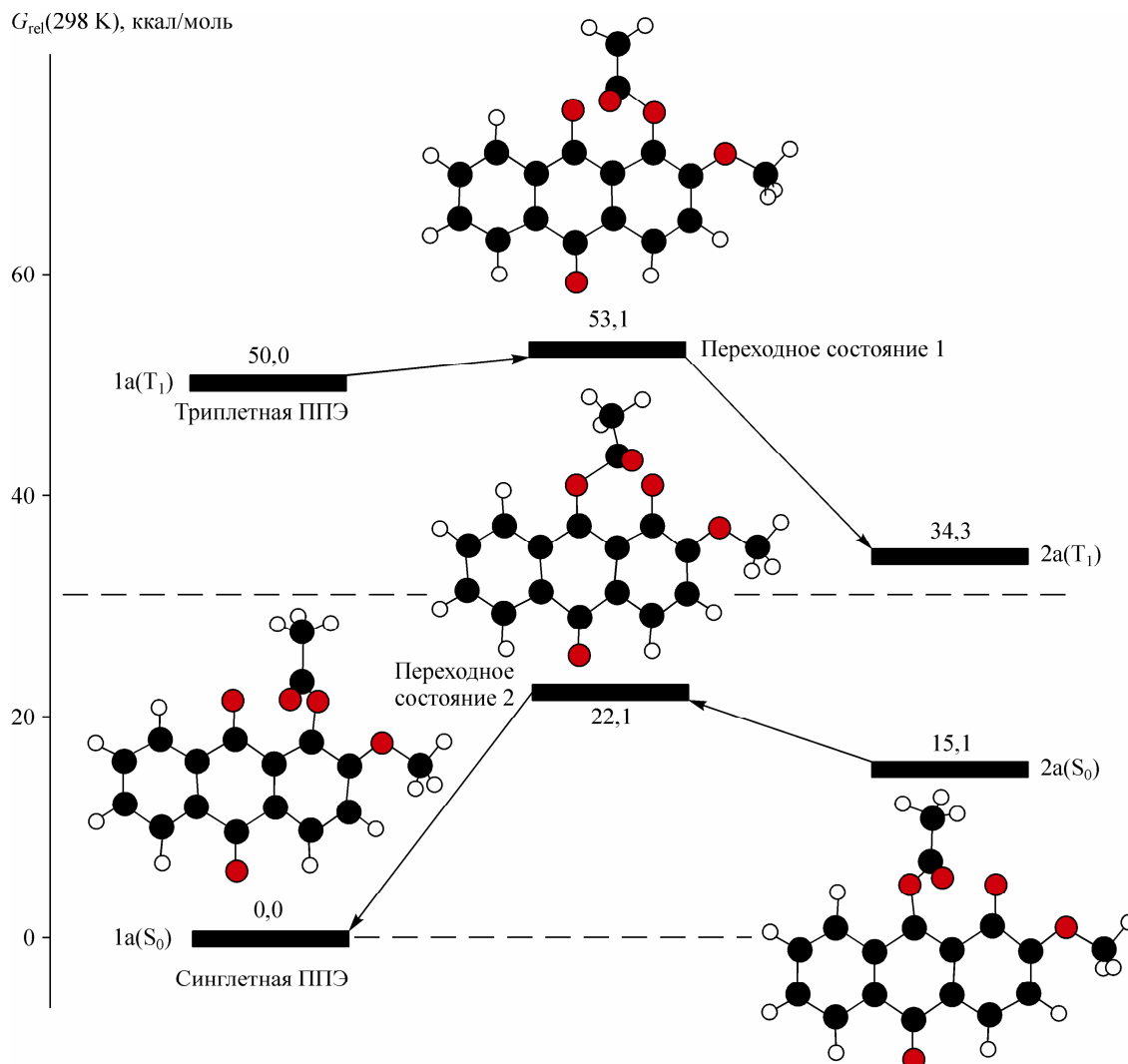


Рис. 3. Свободные энергии в стационарных точках на триплетной и синглетной поверхностях потенциальной энергии (ППЭ).

ми фотопревращений, желательно в фемто- и пикосекундном диапазонах. Найдено, что процессы миграции ацильной группы 1-ацетоксипроизводных антрахинона являются достаточно быстрыми — фотоиндуцированный анахинон образуется за 220 пс. Проведены квантово-химические расчеты структур основных и возбужденных состояний исходного соединения, продукта и переходных состояний для миграции ацетоксигруппы (рис. 3). Расчетные дан-

ные хорошо согласуются с данными, полученными из кинетических исследований. Промонстрировано также хорошее согласие расчетных спектров интермедиатов со спектрами, зарегистрированными в ультрабыстрых экспериментах. Полученные результаты имеют существенное фундаментальное значение и расширяют знания о механизмах и эффективности элементарных фотохимических реакций.

Программа 5.1.3. Разработка химических методов активного управления скоростью и селективностью химических превращений. Катализ

В Институте катализа им. Г. К. Борескова разработана технология получения катализатора глубокой гидроочистки дизельных фракций

ИК-ГО-1 до стандартов ЕВРО-4 и выше (рис. 4), который по активности значительно превосходит существующие отечественные марки ката-

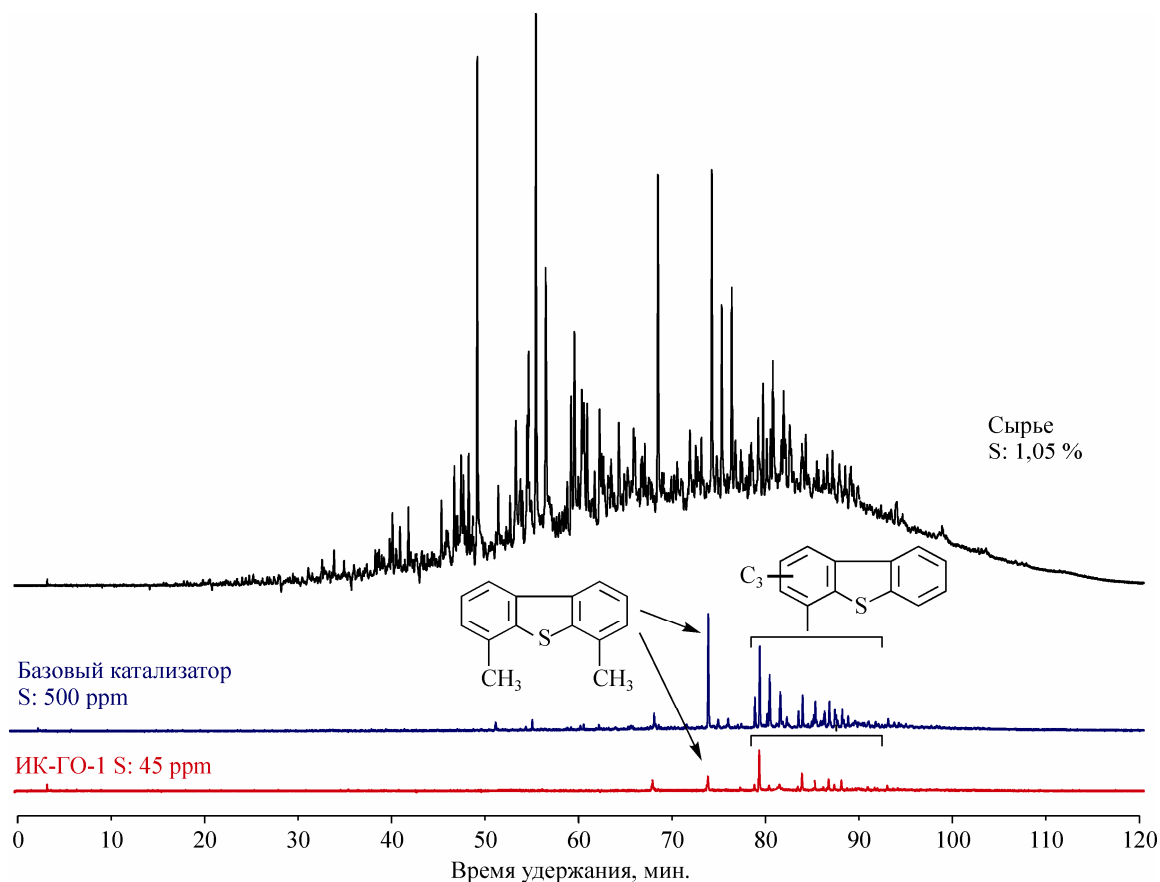


Рис. 4. Хроматограммы сернистых соединений в исходном сырье и гидрогенизатах.

лизаторов и сопоставим с импортными катализаторами гидроочистки от ведущих зарубежных компаний-производителей. Новая технология нанесения активных компонентов обеспечивает образование высокодисперсных сульфидных соединений, активных в превращении устойчивых сернистых соединений (алкил-замещенных дибензотиофенов). Катализатор предназначен для производства высококачественного дизельного топлива из среднестиллятных фракций первичного и вторичного происхождения и уже используется в промышленности.

Работа выполнена в рамках инновационного проекта государственного значения «Разработка и промышленное освоение катализаторов и каталитических технологий нового поколения для производства моторных топлив».

В Институте проблем переработки углеводородов в качестве катализаторов олигомеризации легких алкенов синтезированы и изучены системы на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония, а также их композиций (BAZ, BZ, BZA). Показано, что наиболее

активным катализатором олигомеризации является боратсодержащий оксид алюминия с содержанием B_2O_3 в системе $B_2O_3-Al_2O_3$ (BA) 20 мас. % (рис. 5). Испытания катализатора в процессе олигомеризации бутенов показали, что на нем может обеспечиваться степень превращения бутенов не менее 94,3 %, а продуктами процесса являются углеводороды C_5-C_{16} , которые могут использоваться как компоненты



Рис. 5. Сравнение активностей катализаторов олигомеризации легких алкенов на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония и их композиций.

экологически чистых моторных топлив. От других твердых кислот (цеолиты, гетерополи-кислоты, сульфатированные и вольфраматсодержащие оксиды металлов) катализатор на

основе боратсодержащего оксида алюминия отличается доступностью, простотой получения и термической стабильностью.

Программа 5.1.4. Разработка методов активного физического воздействия на химические превращения

В Институте химии твердого тела и механохимии совместно с Институтом гидродинамики им. М. А. Лаврентьева и Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера осуществлено локальное зондирование пучком синхротронного излучения зоны химической реакции детонирующих взрывчатых веществ с введенными в нее различными прекурсорами (рис. 6). Методом малоуглового рентгеновского рассеяния высоким временным разрешением (экспозиция 1 нс) выявлена область формирования наночастиц алмаза, металлов, оксидов из разных прекурсоров. Осуществлен поиск наночастиц за фронтом детонации — в области максимальных давлений и температур ($P \sim 300$ кбар, $T \sim 4000$ °С) и надежно установлено их отсутствие, что является доказательством немонотонной кинетики образования наночастиц.

С использованием полученных результатов разработана физико-химическая модель

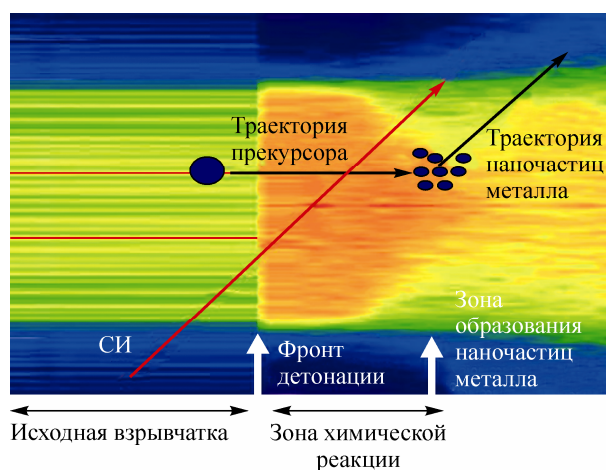


Рис. 6. Схема локального сканирования пучком синхротронного излучения зоны химической реакции детонирующего образца. Определены координаты области образования наночастиц (алмазы, металлы, оксиды) из введенных во взрывчатку прекурсоров.

образования металлических наночастиц и ультрадисперсных алмазов из прекурсоров при детонационном и ударно-волновом воздействии и сделана оценка влияния на процесс их образования параметров детонации и ударных волн. Формирование наночастиц происходит в области разгрузки, а не в области максимального давления и температуры, как считалось ранее в опубликованных работах различных авторов. Сделан вывод о том, что в зоне химической реакции непрерывно (в течение 2 мкс) накапливаются продукты химических превращений — свободный углерод и металл (серебро, кобальт, висмут, свинец), из которых в зоне разгрузки за время порядка 200 нс формируются наночастицы алмаза и металла.

В Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра изучена зависимость текущей скорости горения никель-алюминиевых порошковых смесей от координаты вдоль образца при воздействии переменного электрического поля частотой 125 кГц и напряжением на образце 4 кВ. Обнаружено, что при включении поля происходит значительная интенсификация процесса горения, при этом текущее значение скорости процесса $V_{\text{тек}}$ монотонно возрастает во времени — увеличение $V_{\text{тек}}$ начинается непосредственно после подачи напряжения на образец. При выключении напряжения $V_{\text{тек}}$ уменьшается до уровня скорости горения в нормальных условиях в течение ~ 3 с. Последнее свидетельствует о том, что активационный эффект воздействия электрического поля не исчезает мгновенно, а в течение некоторого периода сохраняется в порошковой смеси. Установлено, что под воздействием электрического поля меняется фазовый состав продуктов горения. Отмечено резкое ускорение горения при подходе реакционной волны к концу образца, которое сопровождается искривлением поверхности фронта волны горения (рис. 7).

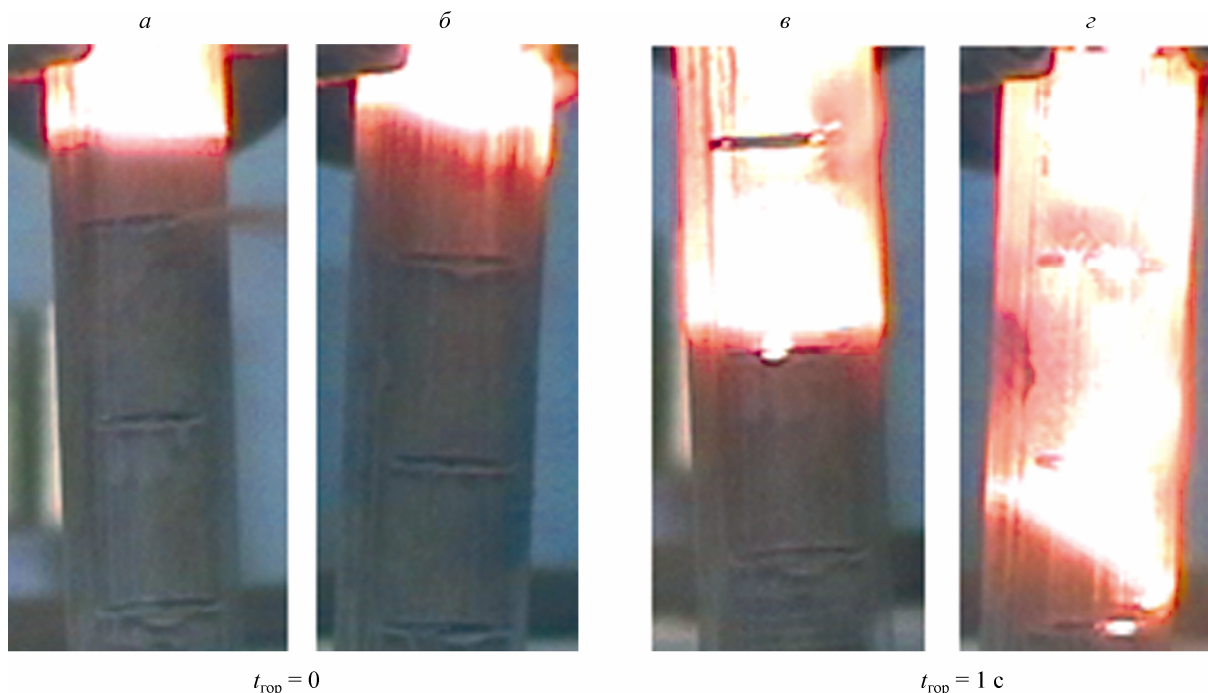


Рис. 7. Кинограмма горения никель-алюминиевых смесей без электрического поля (*а, в*) и при приложении к образцу переменного напряжения (*б, з*).

Программа 5.1.5. Химический дизайн сложных систем, в том числе супрамолекулярных и биомиметических

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева синтезированы стабильные пористые гомохиральные металлорганические координационные полимеры на основе доступных оптически чистых лигандов в качестве источника хиральных центров в каркасе. Варьированием длины мостиковых лигандов получена уникальная серия координационных полимеров, в которых размеры пор изменяются от 0,5 до 1,6 нм. Синтезированные полимеры или их аналоги могут быть использованы в качестве сорбентов для хроматографического разделения оптических изомеров лекарственных форм или их предшественников, имеющих важное практическое значение (рис. 8).

В Институте химии твердого тела и механохимии совместно с Институтом катализа, Институтом геологии и минералогии, Новосибирским институтом органической химии им. Н. Н. Ворожцова и Научно-образовательным центром «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» НГУ детально исследованы супрамолекулярные кристаллические системы лекарственной субстанции,

лежащей в основе противодиабетического препарата «Хлорпропамид». Ранее предполагалось существование 15 различных полиморфных модификаций этого соединения, несмотря на отсутствие экспериментальных данных, подтверждающих это предположение. В результате исследований впервые в чистом виде выделены пять полиморфных модификаций субстанции хлорпропамида, расшифрована их структура (рис. 9), измерены и с привлечением расчетных методов квантовой химии подробно проанализированы колебательные спектры, изучены термодинамика и кинетика переходов между формами. Доказано, что упоминавшиеся ранее в литературе, а также базах данных 15 форм хлорпропамида в действительности представляют собой смеси в разных соотношениях выделенных и охарактеризованных сотрудниками перечисленных выше институтов четырех полиморфных модификаций. Пятая из исследованных полиморфных модификаций обнаружена впервые и ранее не наблюдалась. Результаты важны для производства новых лекарственных форм.

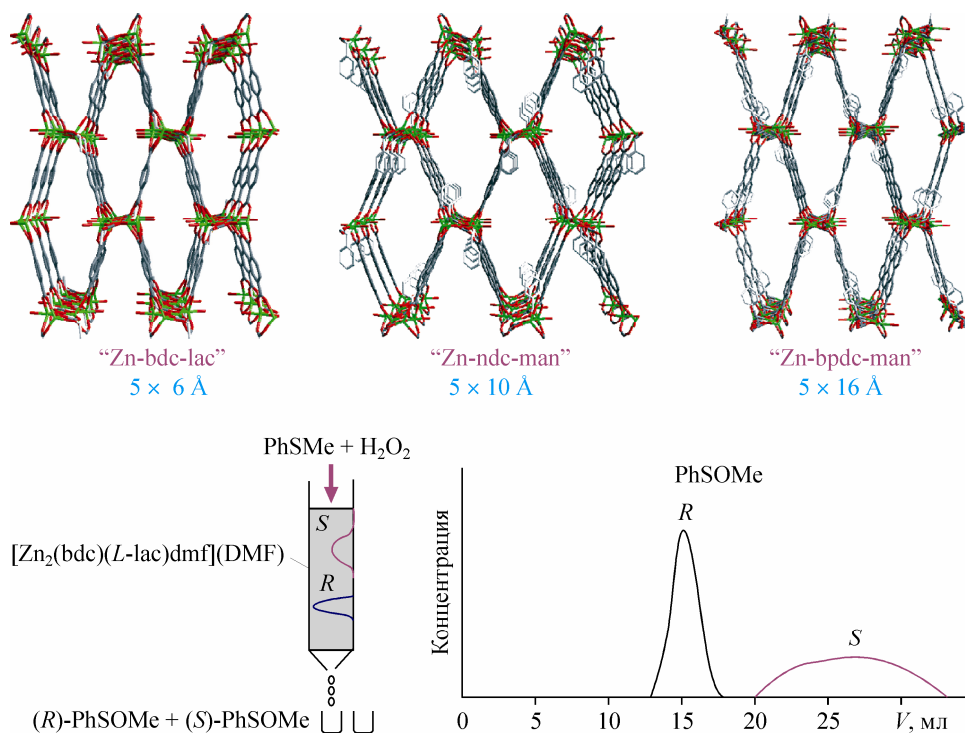


Рис. 8. Структура пористых координационных полимеров (вверху) и их применение для разделения рацемических смесей (внизу).

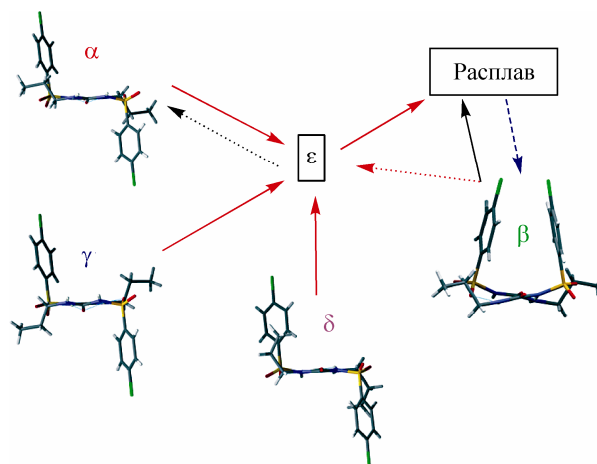


Рис. 9. Схематичное представление переходов между пятью формами хлорпропамида, различающихся конформацией молекул и их упаковкой в кристаллической структуре.

Программа 5.1.6. Разработка методов направленного синтеза и модификации неорганических, органических веществ и полимерных материалов

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского найден первый пример восстановления сложных эфиров до спиртов под действием формальдегида. При исследовании взаимодействия трифторметансульфонамида с

параформом в этилацетате в присутствии серной кислоты обнаружено, что в мягких условиях основным продуктом является 5-трифторметилсульфонил-1,3-диоксазинан, а в более жестких условиях образуется комплекс три-

фторметансульфонамида с 2,4,8,10-тетраоксо-спиро[5,5]ундеканом состава 1 : 1 (рис. 10, сверху), строение которого доказано с помощью рентгеноструктурного анализа. Образование спироцикла представляется неожиданным, так как ни один из реагентов не содержит четвертичного атома углерода. Предложена схема, согласно которой спироцикл образуется в результате циклизации пентаэритрита под действием формальдегида. Пентаэритрит, в свою очередь, получается путем тройной альдольной конденсации формальдегида по активированной метильной группе этилацетата с последующим восстановлением сложноэфирной группы в промежуточном этиловом эфире 3-гидрокси-2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты и окислением формальдегида (рис. 10, внизу).

Предложенная схема доказана образованием спироцикла при взаимодействии параформа с этилацетатом в тех же условиях, но в отсутствие трифторметансульфонамида. Обнаруженная реакция представляет собой первый пример восстановления сложноэфирной группы до спиртовой под действием формальдегида.

В этом же Институте предложена и экспериментально проиллюстрирована общая концепция C-2-функционализации индольного остова ацетиленовыми заместителями со сложноэфирными функциями, основанная на этинировании производных 4,5,6,7-тетрагидроиндола галогенпропиолатами на карбонате калия, ранее не использовавшемся в качестве активной поверхности, с последующей ароматизацией 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (рис. 11). Этинирование осуществляется при комнатной температуре в отсутствие палладия, меди и растворителей селективно в положение 2 тетрагидроиндольного кольца, приводя к этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолам с выходом до 90 %. Предлагаемая стратегия перспективна для использования в направленном синтезе новых функциональных производных индольного ряда, в том числе α -изомеров известных метаболитов и передатчиков нервных импульсов, а также алкалоидов индольного ряда, что открывает новые возможности для дизайна лекарственных средств и препаратов, контролирующей активность живых систем.

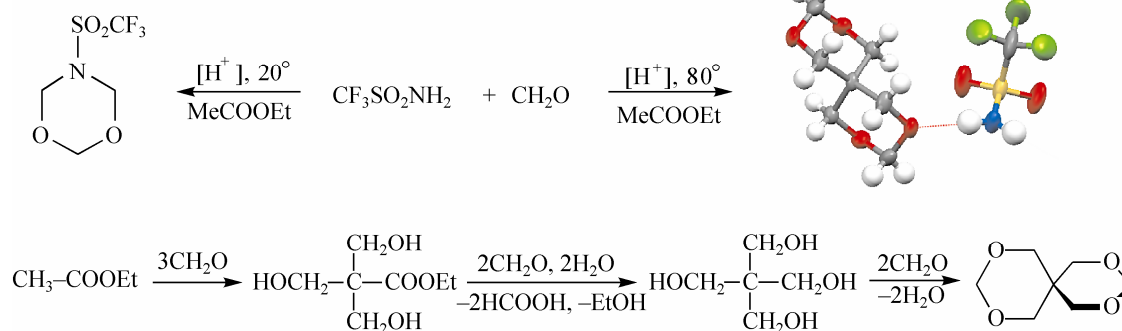
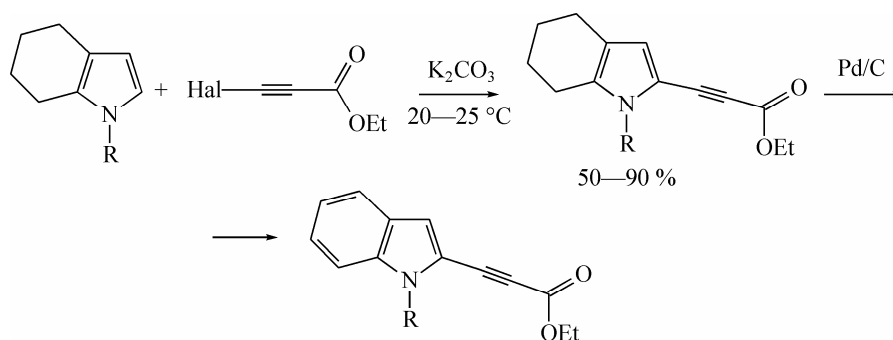


Рис. 10. Реакция взаимодействия трифторметансульфонамида с параформом в этилацетате в присутствии серной кислоты (вверху) и схема образования спироцикла из пентаэритрита под действием формальдегида (внизу).



R = H, Me, Bz, CH = CH₂, (CH₂)₂SEt, (CH₂)₂SPr, CH(Me)OPr-*i*, CH(Me)OBu

Рис. 11. Новая стратегия получения производных ряда индола.

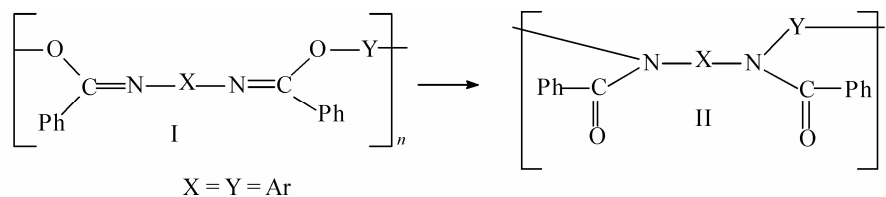


Рис. 12. Перегруппировка полииминоэфира в поли-(N-бензоиламин).

В Байкальском институте природопользования показана возможность получения поли-(N-бензоиламинов) (рис. 12, II) перегруппировкой предварительно полученного полииминоэфира (рис. 12, I). Полученные полимеры растворимы в органических растворителях, а их теплостойкость в результате перегруппи-

ровки изменяется незначительно. Методом гелепроникающей хроматографии определено молекулярно-массовое распределение полимеров и показано, что имин-аминная перегруппировка происходит без разрыва макромолекулярных цепей.